

CA 225173

Equivalent = AU 9661258-A
1/15/1997



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/00, C08L 101/00, 67/02, B29C 43/22, 47/88, C08J 3/22 // (C08K 5/00, 5:3475, 5:3492)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00284 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Januar 1997 (03.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02514 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juni 1996 (10.06.96) (30) Prioritätsdaten: 195 22 118.4 19. Juni 1995 (19.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 15, D-55283 Nierstein (DE). GAWRISCH, Wolfgang [DE/DE]; Am Dalberger 10, D-55296 Gau-Bischofsheim (DE). BRUNOW, Rainer [DE/DE]; Weingasse 5, D-65817 Eppstein (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: **AMORPHOUS, TRANSPARENT, UV-STABILISED PLATE MADE OF THERMOPLASTIC CAPABLE OF CRYSTALLISING**

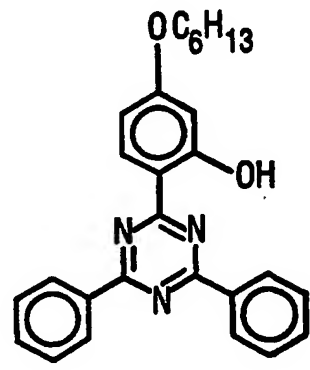
(54) Bezeichnung: **AMORPHE, TRANSPARENTE, UV-STABILISIERTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST**

(57) Abstract

A transparent, amorphous plate with a thickness in a range from 1 to 20 mm that contains as main component a thermoplastic material capable of crystallising is characterised in that it contains at least one UV stabiliser as light protective agent. Also disclosed is a process for producing the same and its use.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine transparente, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.



2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

BEST AVAILABLE COPY

Amorphe, transparente, UV-stabilisierte Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast

Die Erfindung betrifft eine amorphe, transparente, UV-stabilisierte Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm liegt. Die Platte enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Platte und ihre Verwendung.

Amorphe, transparente Platten mit einer Dicke zwischen 1 und 20 mm sind hinreichend bekannt. Diese flächigen Gebilde bestehen aus amorphen, nicht kristallisierbaren Thermoplasten. Typische Beispiele für derartige Thermoplaste, die zu Platten verarbeitet werden, sind z. B. Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Diese Halbzeuge werden auf sogenannten Extrusionsstraßen hergestellt (vgl. Polymer Werkstoffe, Band II, Technologie 1, S. 136, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984). Das Aufschmelzen des pulver- oder granulatförmigen Rohstoffes erfolgt in einem Extruder. Die amorphen Thermoplaste sind nach der Extrusion infolge der mit abnehmender Temperatur stetig steigenden Viskosität leicht über Glättwerke oder andere Ausformwerkzeuge umzuformen. Amorphe Thermoplaste besitzen dann nach der Ausformung eine hinreichende Stabilität, d. h. eine hohe Viskosität, um im Kalibrierwerkzeug "von selbst zu stehen". Sie sind aber noch weich genug, um sich vom Werkzeug formen zu lassen. Die Schmelzviskosität und Eigensteife von amorphen Thermoplasten ist im Kalibrierwerkzeug so hoch, daß das Halbzeug nicht vor dem Abkühlen im Kalibrierwerkzeug zusammenfällt. Bei leicht zersetzbaren Werkstoffen wie z. B.

PVC sind bei der Extrusion besondere Verarbeitungshilfen, wie z. B. Verarbeitungsstabilisatoren gegen Zersetzung und Gleitmittel gegen zu hohe innere Reibung und damit unkontrollierbare Erwärmung notwendig. Äußere Gleitmittel sind erforderlich um das Hängenbleiben an Wänden und Walzen zu verhindern.

Bei der Verarbeitung von PMMA wird z. B. zwecks Feuchtigkeitsentzug ein Entgasungsextruder eingesetzt.

Bei der Herstellung von transparenten Platten aus amorphen Thermoplasten sind z. T. kostenintensive Additive erforderlich, die migrieren können und zu Produktionsproblemen infolge von Ausdampfungen und zu Oberflächenbelägen auf dem Halbzeug führen können. PVC-Platten sind schwer oder nur mit speziellen Neutralisations- bzw. Elektrolyseverfahren recyklierbar. PC- und PMMA-Platten sind ebenfalls schlecht und nur unter Verlust oder extremer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften recyklierbar.

Neben diesen Nachteilen besitzen PMMA-Platten auch eine extrem schlechte Schlagzähigkeit und zersplittern bei Bruch oder mechanischer Belastung. Daneben sind PMMA-Platten leicht brennbar, so daß sie beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau nicht eingesetzt werden dürfen.

PMMA- und PC-Platten sind außerdem nicht kaltformbar. Beim Kaltformen zerbrechen PMMA-Platten in gefährliche Splitter. Beim Kaltformen von PC-Platten treten Haarrisse und Weißbruch auf.

In der DE-A-3 531 878 sind Kunststofffolien aus thermoplastischen Polyester beschrieben, die einen UV-Stabilisator enthalten und eine Dicke von 0,5 - 0,03 mm aufweisen.

Diese Folien werden mittels Extrudierverblasen erhalten und sind somit teilkristallin. Mit dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren kann folglich keine amorphe Folie mit einer Dicke von 1 mm oder mehr erhalten werden.

JP-A-5 320 528 beschreibt eine thermoplastische Harzzusammensetzung, die einen epoxylierten Polyester enthält. Gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel enthält diese Zusammensetzung PVC als Hauptbestandteil. Die daraus mittels Kneten erhaltenen Platten sind transparent und 1 mm dick.

In der EP-A-O 471 528 wird ein Verfahren zum Formen eines Gegenstandes aus einer Polyethylenterephthalat (PET)-Platte beschrieben. Die PET-Platte wird in einer Tiefziehform beidseitig in einem Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur wärmebehandelt. Die geformte PET-Platte wird aus der Form herausgenommen, wenn das Ausmaß der Kristallisation der geformten PET-Platte im Bereich von 25 bis 50 % liegt. Die in der EP-A-O 471 528 offenbarten PET-Platten haben eine Dicke von 1 bis 10 mm. Da der aus dieser PET-Platte hergestellte, tiefgezogene Formkörper teilkristallin und damit nicht mehr transparent ist und die Oberflächeneigenschaften des Formkörpers durch das Tiefziehverfahren, die dabei gegebenen Temperaturen und Formen bestimmt werden, ist es unwesentlich, welche optischen Eigenschaften (z. B. Glanz, Trübung und Lichttransmission) die eingesetzten PET-Platten besitzen. In der Regel sind die optischen Eigenschaften dieser Platten schlecht und optimierungsbedürftig.

Darüber hinaus enthalten diese Platten keinerlei UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel, so daß sich weder die Platten noch die daraus hergestellten Formkörper für Außenanwendungen eignen. Bei Außenanwendungen zeigen diese Platten bzw. Formkörper bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht.

In der US-A-3,496,143 wird das Vakuum-Tiefziehen einer 3 mm dicken PET-Platte, deren Kristallisation im Bereich von 5 bis 25 % liegen soll, beschrieben. Die Kristallinität des tiefgezogenen Formkörpers ist größer als 25 %. Auch an diese PET-Platten werden keine Anforderungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften gestellt. Da die Kristallinität der eingesetzten Platten bereits zwischen 5 und 25 % liegt, sind diese Platten trüb und undurchsichtig. Auch diese Platten enthalten kein Lichtschutzmittel und eignen sich folglich nicht für Außenanwendungen.

Mit den bisher bekannten Verfahren konnten amorphe Platten, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplast enthalten, mit einer Dicke von 1 mm oder mehr nicht in ausreichender Qualität hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine amorphe, transparente Platte mit einer Dicke von 1 bis 20 mm bereitzustellen, die neben guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften vor allem eine hohe UV-Stabilität aufweist.

Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, daß die Platten durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so daß sich die Platten für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen die Platten bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission, ein hoher Oberflächenglanz, eine extrem niedrige Trübung sowie eine hohe Bildschärfe (Clarity).

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hohe Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchfestigkeit.

Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Platte recyklierbar sein, insbesondere ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften, sowie schwer brennbar, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine transparente, amorphe Platte mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platte mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel enthält.

Die transparente, amorphe Platte enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Cycloolefinpolymere und Cycloolefincopolymere, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplasten

- kristallisierbare Homopolymere,
- kristallisierbare Copolymere,
- kristallisierbare Compounds,
- kristallisierbares Recyklat und
- andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

Unter amorpher Platte werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Platten verstanden, die, - obwohl der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast vorzugsweise eine Kristallinität zwischen 5 und 65 %, besonders bevorzugt zwischen 25 bis 65 %, besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, bzw. amorph bedeutet, daß der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 % liegt und besonders bevorzugt 0 % beträgt. Die erfindungsgemäß amorphe Platte ist im wesentlichen unorientiert.

Die transparente, amorphe Platte enthält ferner mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Platten ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, amorphe Platten sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen.

Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, transparente, amorphe Platte als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat und 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol (Struktur in Fig. 1a) oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (Struktur in Fig. 1b). In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration

an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20 °), ist größer als 120, vorzugsweise größer als 140, die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 84 %, vorzugsweise mehr als 86 % und die Trübung der Platte, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 15 %, vorzugsweise weniger als 11 %.

Die Bildschärfe der Platte, die auch Clarity genannt wird, und unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt wird (ASTM D 1003), liegt vorzugsweise über 96 % und besonders bevorzugt über 97 %.

Im Fall von Polyethylenterephthalat tritt bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy (gemessen nach ISO 179/1D) an der Platte vorzugsweise kein Bruch auf. Darüber hinaus liegt die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod (gemessen nach ISO 180/1A) der Platte im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m², vorzugsweise im Bereich von 3,0 bis 8,0 kJ/m² und besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 6,0 kJ/m².

Polyethylenterephthalate mit einem Kristallitschmelzpunkt T_m , gemessen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min, von 220 °C bis 280 °C, vorzugsweise von 250 °C bis 270 °C, mit einem Kristallisationstemperaturbereich T_c zwischen 75 °C und 280 °C, vorzugsweise 75 °C bis 260 °C, einer Glasübergangstemperatur T_g zwischen 65 °C und 90 °C und mit einer Dichte, gemessen nach DIN 53479, von 1,30 bis 1,45 g/cm³ und einer Kristallinität zwischen 5 % und 65 %, vorzugsweise zwischen 25 % und 65 %, stellen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Platte bevorzugte Polymere dar.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalats, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 800 und 1800, vorzugsweise zwischen 950 und 1250 und besonders bevorzugt zwischen 1000 und 1200.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich aus der Standardviskosität SV (DCE) wie folgt:

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Das Schüttgewicht, gemessen nach DIN 53466, liegt vorzugsweise zwischen 0,75 kg/dm³ und 1,0 kg/dm³, und besonders bevorzugt zwischen 0,80 kg/dm³ und 0,90 kg/dm³.

Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalats gemessen mittels Gelpermeationschromatographie liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 6,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 3,5.

Bewitterungstests haben ergeben, daß die erfindungsgemäßen UV-stabilisierten Platten selbst nach 5 bis 7 Jahren Außenanwendung im allgemeinen keine Vergilbung, keine Versprödung, kein Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Neben ausgezeichneter UV-Stabilität wurde völlig unerwartet eine gute Kaltformbarkeit ohne Bruch, ohne Haarrisse und/oder ohne Weißbruch festgestellt, so daß die erfindungsgemäße Platte ohne Temperatureinwirkung verformt und gebogen werden kann.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße PET-Platte schwer brennbar und schwer entflammbar ist, so daß sie sich beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau eignet.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Platte ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos recyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder oder anderer Werbeartikel eignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, transparenten, amorphen, UV-stabilisierten Platte kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Eine derartige Extrusionsstraße ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Sie umfaßt im wesentlichen

- einen Extruder (1) als Plastifizierungsanlage,
- eine Breitschlitzdüse (2) als Werkzeug zum Ausformen,
- ein Glättwerk/Kalander (3) als Kalibrierwerkzeug,
- ein Kühlbett (4) und/oder eine Rollenbahn (5) zur Nachkühlung,
- einen Walzenabzug (6),
- eine Trennsäge (7),
- eine Seitenschneideinrichtung (9), und gegebenenfalls
- eine Stapelvorrichtung (8).

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Platte wird im folgenden am Beispiel von Polyethylenterephthalat als Thermoplast ausführlich beschrieben.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den kristallisierbaren Thermoplast (z.B. Polyethylenterephthalat) gegebenenfalls trocknet, dann im Extruder, vorzugsweise zusammen mit dem UV-Stabilisator, aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt.

BEST AVAILABLE COPY

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß die erste Walze des Glättwerkes eine Temperatur aufweist, die im Bereich von 50 °C bis 80 °C liegt, da es andernfalls schwierig ist, eine amorphe transparente Platte mit einem kristallisierbaren Thermoplasten in einer Dicke von 1 mm und mehr zu erhalten.

Erfindungsgemäß kann das Lichtschutzmittel bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zu dosiert werden oder bei der Plattenherstellung in den Extruder dosiert werden.

Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels über die Masterbatchtechnologie. Das Lichtschutzmittel wird in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen gewisse Harze, der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.

Die Trocknung des Polyethylenterephthalates vor der Extrusion erfolgt vorzugsweise für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C.

Das Polyethylenterephthalat wird danach im Extruder aufgeschmolzen. Vorzugsweise liegt die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C, wobei die Temperatur der Schmelze im wesentlichen sowohl durch die Temperatur des Extruders, als auch die Verweilzeit der Schmelze im Extruder eingestellt werden kann.

Die Schmelze verläßt den Extruder dann durch eine Düse. Diese Düse ist vorzugsweise eine Breitschlitzdüse.

Das vom Extruder aufgeschmolzene und von einer Breitschlitzdüse ausgeformte PET wird von Glättkalandervalzen kalibriert, d. h. intensiv gekühlt und geglättet. Die Kalandervalzen können beispielsweise in einer I-, F-, L- oder S-Form angeordnet sein (Fig. 3).

Das PET-Material kann dann anschließend auf einer Rollenbahn nachgekühlt, seitlich auf Maß geschnitten, abgelängt und schließlich gestapelt werden.

Die Dicke der PET-Platte wird im wesentlichen vom Abzug, der am Ende der Kühlzone angeordnet ist, den mit ihm geschwindigkeitsmäßig gekoppelten Kühl- (Glätt-)Walzen und der Fördergeschwindigkeit des Extruders einerseits und dem Abstand der Walzen andererseits bestimmt.

Als Extruder können sowohl Einschnecken- als auch Zweischneckenextruder eingesetzt werden.

Die Breitschlitzdüse besteht vorzugsweise aus dem zerlegbaren Werkzeugkörper, den Lippen und dem Staubalken zur Fließregulierung über die Breite. Dazu kann der Staubalken durch Zug- und Druckschrauben verbogen werden. Die Dickeneinstellung erfolgt durch Verstellen der Lippen. Wichtig ist es auf eine gleichmäßige Temperatur des PET und der Lippe zu achten, da sonst die PET-Schmelze durch die unterschiedlichen Fließwege verschieden dick ausfließt.

Das Kalibrierwerkzeug, d. h. der Glättkalander gibt der PET-Schmelze die Form und die Abmessungen. Dies geschieht durch Einfrieren unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels Abkühlung und Glätten. Verformt werden darf in diesem Zustand nicht mehr, da sonst in diesem abgekühlten Zustand

Oberflächenfehler entstehen würden. Aus diesem Grund werden die Kalandrierwalzen vorzugsweise gemeinsam angetrieben. Die Temperatur der Kalandrierwalzen muß zwecks Vermeidung des Anklebens der PET-Schmelze kleiner als die Kristallitschmelztemperatur sein. Die PET-Schmelze verläßt mit einer Temperatur von 240 bis 300 °C die Breitschlitzdüse. Die erste Glätt-Kühl-Walze hat je nach Ausstoß und Plattendicke eine Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C. Die zweite etwas kühlere Walze kühlt die zweite oder andere Oberfläche ab.

Während die Kalibriereinrichtung die PET-Oberflächen möglichst glatt zum Einfrieren bringt und das Profil so weit abkühlt, daß es formsteif ist, senkt die Nachkühleinrichtung die Temperatur der PET-Platte auf nahezu Raumtemperatur ab. Die Nachkühlung kann auf einem Rollenbrett erfolgen. Die Geschwindigkeit des Abzugs sollte mit der Geschwindigkeit der Kalandrierwalzen genau abgestimmt sein, um Defekte und Dickenschwankungen zu vermeiden.

Als Zusatzeinrichtungen kann sich in der Extrusionsstraße zur Herstellung von PET-Platten eine Trennsäge als Ablängeinrichtung, die Seitenbeschneidung, die Stapelanlage und eine Kontrollstelle befinden. Die Seiten- oder Randbeschneidung ist vorteilhaft, da die Dicke im Randbereich unter Umständen ungleichmäßig sein kann. An der Kontrollstelle werden Dicke und Optik der Platte gemessen.

Durch die überraschende Vielzahl ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße, transparente und amorphe Platte hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Verwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Menükartenständer, als Basketball-Zielbretter, als Raumteiler, für Aquarien, als

Infotafeln und als Prospekt- und Zeitungsständer.

Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße, transparente, amorphe Platte ebenfalls für Außenanwendungen, wie z.B. für Gewächshäuser, Überdachungen, Verglasungen, Sichtersicherheitsgläser, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor, Lichtwerbepprofile, Balkonverkleidungen, Dachausstiege und Caravanfenster.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

Oberflächenglanz:

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20 ° nach DIN 67530 gemessen.

Lichttransmission:

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Trübung und Clarity:

Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahlten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5 ° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt.

BEST AVAILABLE COPY

Die Trübung und die Clarity werden mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte:

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

Schlagzähigkeit a_n nach Charpy:

Diese Größe wird nach ISO 179/1D ermittelt.

Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod:

Die Kerbschlagzähigkeit bzw. -festigkeit a_k nach Izod wird nach ISO 180/1A gemessen.

Dichte:

Die Dichte wird nach DIN 53479 bestimmt.

SV (DCE), IV (DCE):

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Thermische Eigenschaften:

Die thermischen Eigenschaften wie Kristallitschmelzpunkt T_m ,

Kristallisationstemperaturbereich T_c , Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN}

und Glasübergangstemperatur T_g werden mittels Differential Scanning

Calorimetrie (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min gemessen.

Molekulargewicht, Polydispersität:

Die Molekulargewichte M_w und M_n und die resultierende Polydispersität M_w/M_n werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
Temperatur	:	63 °C
Relative Luftfeuchte	:	50 %
Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

Farbveränderung:

Die Farbveränderung der Proben nach der künstlichen Bewitterung wird mit einem Spektralphotometer nach DIN 5033 gemessen.

Es gilt:

ΔL : Differenz in der Helligkeit

+ ΔL : Die Probe ist heller als der Standard

- ΔL : Die Probe ist dunkler als der Standard

ΔA : Differenz im Rot-Grün-Bereich

+ ΔA : Die Probe ist roter als der Standard

- ΔA : Die Probe ist grüner als der Standard

BEST AVAILABLE COPY

ΔB : Differenz im Blau-Gelb-Bereich

+ ΔB : Die Probe ist gelber als der Standard

- ΔB : Die Probe ist blauer als der Standard

ΔE : Gesamtfarbänderung

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2}$$

Je größer die numerische Abweichung vom Standard ist, desto größer ist der Farbunterschied.

Numerische Werte von $\leq 0,3$ sind vernachlässigbar und bedeuten, daß keine signifikante Farbänderung vorliegt.

Gelbwert:

Der Gelbwert G ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwert G-Werte von ≤ 5 sind visuell nicht sichtbar.

In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige, transparente Platten unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

Alle Platten wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

Beispiel 1:

Es wird eine 3 mm dicke, transparente, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol ([®]Tinuvin 1577 der Firma

Ciba-Geigy) enthält.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

Zwecks homogener Verteilung werden 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Platte hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 1010, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,79 dl/g entspricht. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei < 0,2 % und die Dichte (DIN 53479) bei 1,41 g/cm³. Die Kristallinität beträgt 59 %, wobei der Kristallitschmelzpunkt nach DSC-Messungen bei 258 °C liegt. Der Kristallisationstemperaturbereich T_c liegt zwischen 83 °C und 258 °C, wobei die Nachkristallisationstemperatur (auch Kaltkristallisationstemperatur) T_{CN} bei 144 °C liegt. Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalats beträgt 2,14.

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 83 °C.

Vor der Extrusion wird das Polyethylenterephthalat mit einer Kristallinität von 59 % 5 Stunden bei 170 °C in einem Trockner getrocknet und dann in einem Einschnckenextruder bei einer Extrusionstemperatur von 286 °C durch eine Breitschlitzdüse auf einen Glättkalanders dessen Walzen S-förmig angeordnet sind, extrudiert und zu einer 3 mm dicken Platte geglättet. Die erste Kalanderswalze hat eine Temperatur von 73 °C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 67 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalanderswalzen liegt bei 6,5 m/min.

Im Anschluß an die Nachkühlung wird die transparente, 3 mm dicke PET-Platte mit Trennsägen an den Rändern gesäumt, abgelängt und gestapelt.

Die hergestellte transparente, amorphe PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	198
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	196
- Lichttransmission	:	91 %
- Clarity (Klarheit)	:	100 %
- Trübung	:	1,5 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,2 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	196
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	195
- Lichttransmission	:	91,1 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	1,6 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,22
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,18
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,08
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	0,10

- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	4
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt, wobei der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol ([®]Tinuvin 1577) in Form eines Masterbatches zudosiert wird. Das Masterbatch setzt sich aus 5 Gew.-% [®]Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 mit 20 Gew.-% des Masterbatches 5 Stunden bei 170°C getrocknet. Die Extrusion und Plattenherstellung erfolgt analog zu Beispiel 1.

Die hergestellte transparente, amorphe PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	194
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	193
- Lichttransmission	:	91,3 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	1,4 %
- Oberflächendefekte (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,0 kJ/m ²

21

- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	192
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	190
- Lichttransmission	:	91,1 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	1,5 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,24
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,19
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,08
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	0,12
- Oberflächendefekte	:	keine
(Risse, Versprödung)		
- Gelbwert G	:	5
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut

Beispiel 3:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	:	1100
IV (DCE)	:	0,85 dl/g
Dichte	:	1,38 g/cm ³

22

Kristallinität	:	44 %
Kristallitschmelzpunkt T_m	:	245 °C
Kristallisationstemperaturbereich T_c	:	82 °C bis 245 °C
Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN}	:	152 °C
Polydispersität M_w/M_n	:	2,02
Glasübergangstemperatur	:	82 °C

Es wird eine 6 mm dicke, transparente, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil das beschriebene Polyethylenterephthalat und 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (Tinuvin 360 der Fa. Ciba-Geigy), bezogen auf das Gewicht des Polymeren, enthält.

Tinuvin 360 hat einen Schmelzpunkt von 195°C und ist bis ca. 250°C thermisch stabil.

Wie in Beispiel 1 werden 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 66 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte, transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	175
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	173
- Lichttransmission	:	88,6 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,6 %
- Trübung	:	2,5 %

23

- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite (Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	171 169
- Lichttransmission	:	88,3 %
- Clarity	:	99,5 %
- Trübung	:	2,7 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,56
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,21
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,11
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+0,51
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	6
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte

Beispiel 4:

Analog Beispiel 3 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 57 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalze liegt bei 1,7 m/min. Die Platte ist wie in Beispiel 3 beschrieben stabilisiert.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	163
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	161
- Lichttransmission	:	86,5 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,2 %
- Trübung	:	4,95 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0,1 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	160
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	159
- Lichttransmission	:	86,2 %
- Clarity	:	99,1 %

- Trübung	:	5,0 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,47
- Dunkelfärbung ΔL	:	-0,18
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,09
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+0,42
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	5
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,5 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte

Vergleichsbeispiel 1:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 enthält die Platte keinen UV-Stabilisator. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat, die Extrusionsparameter, die Verfahrensparameter und die Temperaturen werden wie in Beispiel 1 gewählt.

Die hergestellte, transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	200
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	198
- Lichttransmission	:	91,4 %
- Clarity (Klarheit)	:	100 %
- Trübung	:	1,3 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,3 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte

- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	98
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	95
- Lichttransmission	:	79,5 %
- Clarity	:	81,2 %
- Trübung	:	7,8 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	3,41
- Dunkelfärbung ΔL	:	-0,29
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,87
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+3,29
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	Versprödung
- Gelbwert G	:	17
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	vollkommener Bruch bei 34,8 kJ/m ²
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	1,3 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	Rißbildung

Visuell zeigt die Platte eine deutlich sichtbare "Gelb"-Verfärbung. Die Oberflächen sind stumpf und versprödet.

Vergleichsbeispiel 2:

Analog Beispiel 3 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 3 enthält die hergestellte Platte keinen UV-Stabilisator. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat, die Extrusionsparameter, die

Verfahrensparameter und die Temperaturen werden wie in Beispiel 3 gewählt.

Die hergestellte, transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	180
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	178
- Lichttransmission	:	88,9 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,6 %
- Trübung	:	2,3 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	91
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	87
- Lichttransmission	:	72,5 %
- Clarity	:	78,3 %
- Trübung	:	12,9 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	3,61
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,26
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,91
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+3,48

- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	Versprödung, Risse
- Gelbwert G	:	18
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	vollkommener Bruch bei 46,2 kJ/m ²
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	1,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	Rißbildung

Visuell zeigt die Platte eine deutlich sichtbare "Gelb"-Verfärbung. Die Oberflächen sind stark angegriffen (stumpf, versprödet, Rißbildung).

Vergleichsbeispiel 3:

Analog Beispiel 3 wird eine UV-stabilisierte, transparent eingefärbte, transluzente Platte hergestellt, wobei auch das Polyethylenterephthalat, der UV-Stabilisator und das Masterbatch aus Beispiel 3 eingesetzt werden. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 83 °C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 77 °C.

Die hergestellte Platte ist extrem trüb und fast undurchsichtig. Die Lichttransmission, die Clarity und der Glanz sind deutlich reduziert. Die Platte zeigt Oberflächendefekte und Strukturen. Die Optik ist für eine transparente Anwendung unakzeptabel.

Die hergestellte Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	86
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	88
- Lichttransmission	:	8 %
- Clarity (Klarheit)	:	nicht meßbar
- Trübung	:	nicht meßbar

- Oberflächendefekte pro m² : Blasen, Orangenhaut
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,0 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : ca. 8 %
- Dichte : 1,34 g/cm³

Wegen der unakzeptablen Optik wurde die 6 mm-Platte keinem Bewitterungstest ausgesetzt.

Patentansprüche:

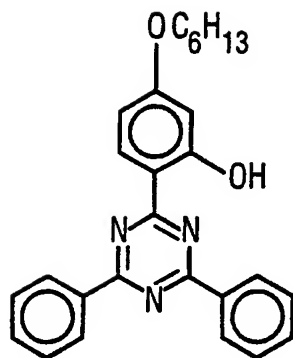
1. Transparente, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel enthält.
2. Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des UV-Stabilisators im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
3. Platte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Stabilisator ausgewählt ist unter 2-Hydroxybenzotriazolen und Triazinen.
4. Platte gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als UV-Stabilisator mindestens eine Verbindung ausgewählt unter 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol und 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol verwendet wird.
5. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°), größer als 120 ist.
6. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, mehr als 84 % beträgt.
7. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trübung, gemessen nach ASTM D 1003, weniger als 15 % beträgt.

8. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität aufweist, die im Bereich von 5 bis 65 % liegt.
9. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist unter Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, einem Cycloolefinpolymer und einem Cycloolefincopolymer.
10. Platte gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als kristallisierbarer Thermoplast Polyethylenterephthalat verwendet wird.
11. Platte gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat Polyethylenterephthalat-Recyklat enthält.
12. Platte gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy, gemessen nach ISO 179/1D, kein Bruch auftritt.
13. Platte gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod, gemessen nach ISO 180/1A, im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m² liegt.
14. Platte gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildschärfe, gemessen nach ASTM D 1003 unter einem Winkel kleiner als 2,5 °, über 96 % liegt.
15. Platte gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat einen Kristallitschmelzpunkt, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min., im Bereich von 220 ° bis 280 °C aufweist.

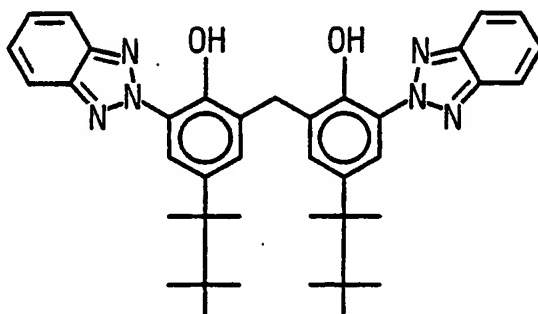
16. Platte gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat eine Kristallisationstemperatur, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min., im Bereich von 75 ° bis 280 °C aufweist.
17. Platte gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 800 bis 1800 liegt.
18. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, amorphen Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man den kristallisierbaren Thermoplast im Extruder zusammen mit dem UV-Stabilisator aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk mit mindestens zwei Walzen kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt, wobei die erste Walze des Glättwerkes eine Temperatur aufweist, die im Bereich von 50 bis 80 °C liegt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast vor dem Aufschmelzen im Extruder getrocknet wird.
20. Verfahren gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast Polyethylenterephthalat ist.
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyethylenterephthalat vor der Extrusion für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C trocknet.

BEST AVAILABLE COPY

22. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C liegt.
23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des UV-Stabilisators über die Masterbatchtechnologie durchgeführt wird.
23. Verwendung einer transparenten, amorphen Platte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 im Außenbereich.

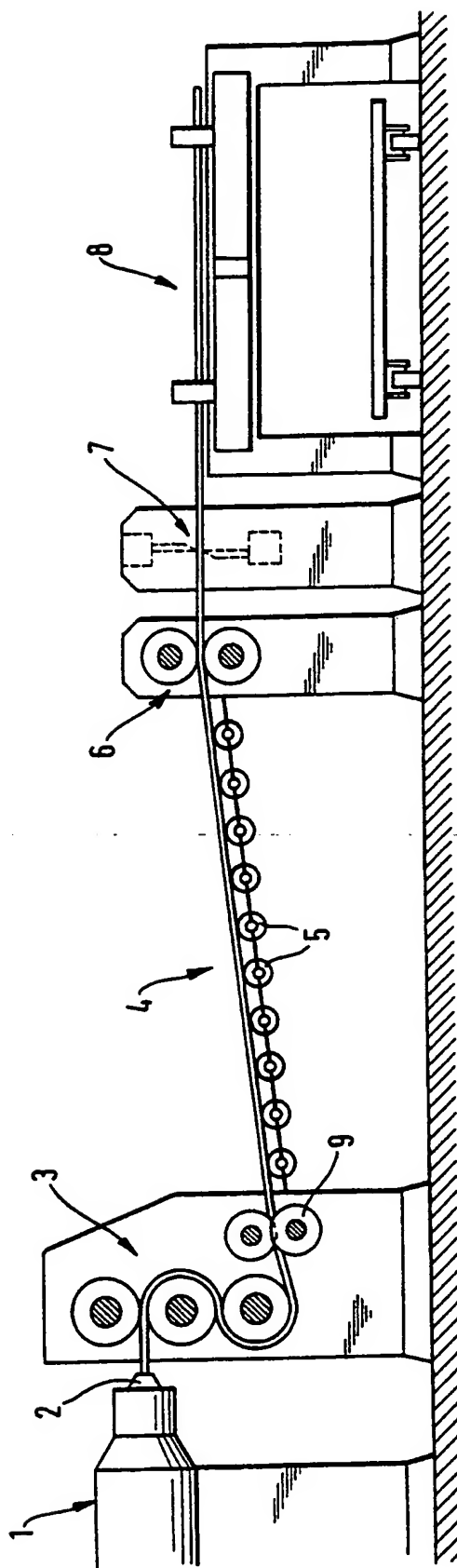
Fig. 1a

2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy)phenol

Fig. 1b

2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol

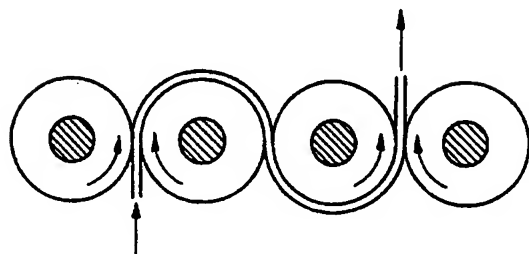
Fig. 2



BEST AVAILABLE COPY

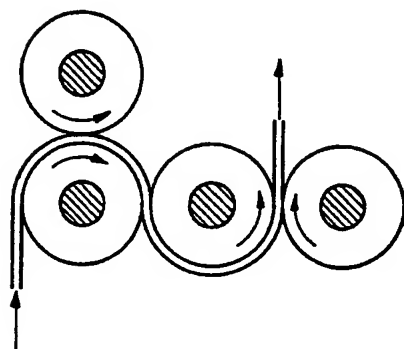
BEST AVAILABLE COPY

Fig. 3a



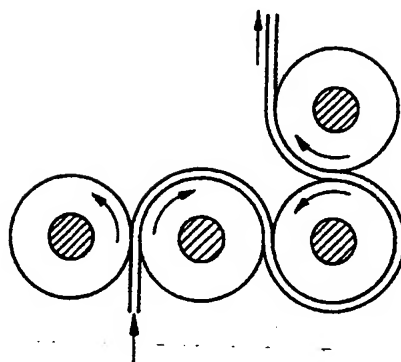
I-KALANDER

Fig. 3b



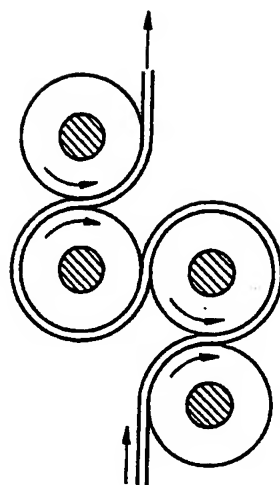
F-KALANDER

Fig. 3c



L-KALANDER

Fig. 3d



S-KALANDER

Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/00 C08L101/00 C08L67/02 B29C43/22 B29C47/88
C08J3/22 //(C08K5/00,5:3475,5:3492)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 678 376 (AXXIS N.V.) 25 October 1995 see page 2, line 5 - line 8 see page 3, line 41 - line 43; claims 1,3,5,7,9,10; example 1 ---	1,3,4,6, 9,10,23
A	GB,A,2 009 768 (EASTMAN KODAK) 20 June 1979 see page 2, column 1, line 37 - line 51; claim 1 ---	1-3,23
A	US,A,4 983 653 (FUKUDA ET AL.) 8 January 1991 see claims 1,2; example 1 ---	1,3, 18-20,23
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1996

Date of mailing of the international search report

25.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02514

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 341 588 (MITSUBISHI) 15 November 1989 see page 2, line 15 - line 28; example 1; table 2	1,2
A	--- EP,A,0 247 480 (BAYER) 2 December 1987 see page 11, line 4 - line 9 see claims 1-5	1-3
A	--- US,A,4 399 265 (GARWARE ET AL.) 16 August 1983 see column 1, line 5 - line 11 see column 3, line 1 - column 4 see column 5, line 63 - column 6, line 13; claims 1-7,14-17	1,18-21, 23
A	--- WO,A,88 01285 (EASTMAN KODAK) 25 February 1988 see page 3, line 10 - page 4, line 4 see page 7, line 24 - line 30 see claims 1,10; example 1 -----	1,10,17, 18

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern: 1 Application No

PCT/EP 96/02514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-678376	25-10-95	BE-A- 1008335	02-04-96
GB-A-2009768	20-06-79	CA-A- 1096534	24-02-81
		DE-A- 2853631	13-06-79
		JP-A- 54088954	14-07-79
US-A-4983653	08-01-91	JP-A- 63202429	22-08-88
		JP-A- 63222845	16-09-88
		JP-A- 1258935	16-10-89
		JP-B- 7029376	05-04-95
		JP-A- 63309424	16-12-88
		JP-A- 63122519	26-05-88
		JP-A- 1110931	27-04-89
		JP-B- 7077757	23-08-95
		JP-A- 63146940	18-06-88
		JP-A- 63150331	23-06-88
		DE-D- 3751722	04-04-96
		DE-T- 3751722	11-07-96
		DE-A- 3787075	23-09-93
		DE-T- 3787075	09-12-93
		EP-A- 0267799	18-05-88
		EP-A- 0409288	23-01-91
		KR-B- 9600590	09-01-96
		US-A- 4985538	15-01-91
EP-A-341588	15-11-89	JP-A- 1284543	15-11-89
		AU-B- 609287	26-04-91
		AU-B- 3339589	16-11-89
		DE-D- 68923482	24-08-95
		DE-T- 68923482	14-03-96
		KR-B- 9506138	09-06-95
		US-A- 4981892	01-01-91
EP-A-247480	02-12-87	DE-A- 3617978	03-12-87
		CA-A- 1312404	05-01-93
		DE-A- 3786302	29-07-93
		ES-T- 2055693	01-09-94
		JP-B- 6027251	13-04-94
		JP-A- 63010653	18-01-88
		JP-A- 6263976	20-09-94

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-247480		JP-B- 8030142	27-03-96
		US-A- 5001177	19-03-91

US-A-4399265	16-08-83	AT-B- 389313	27-11-89
		AU-B- 556887	20-11-86
		AU-B- 2353984	26-07-84
		BE-A- 898711	16-05-84
		CA-A- 1212216	07-10-86
		CH-A- 659476	30-01-87
		DE-A- 3401765	13-09-84
		FR-A- 2539421	20-07-84
		GB-A, B 2138011	17-10-84
		NL-A- 8400182	16-08-84

WO-A-8801285	25-02-88	DE-D- 3788281	05-01-94
		DE-T- 3788281	16-06-94
		EP-A- 0328528	23-08-89
		JP-T- 2500033	11-01-90

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 96/02514

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/00 C08L101/00 C08L67/02 B29C43/22 B29C47/88
C08J3/22 //(C08K5/00,5:3475,5:3492)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08K B29C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 678 376 (AXXIS N.V.) 25.Oktober 1995 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 8 siehe Seite 3, Zeile 41 - Zeile 43; Ansprüche 1,3,5,7,9,10; Beispiel 1 ---	1,3,4,6, 9,10,23
A	GB,A,2 009 768 (EASTMAN KODAK) 20.Juni 1979 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 51; Anspruch 1. ---	1-3,23
A	US,A,4 983 653 (FUKUDA ET AL.) 8.Januar 1991 siehe Ansprüche 1,2; Beispiel 1 ---	1,3, 18-20,23
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 1996

Abgeschlossen am internationalen Recherchenberichts

25.09.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 96/02514

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 341 588 (MITSUBISHI) 15.November 1989 siehe Seite 2, Zeile 15 - Zeile 28; Beispiel 1; Tabelle 2 ---	1,2
A	EP,A,0 247 480 (BAYER) 2.Dezember 1987 siehe Seite 11, Zeile 4 - Zeile 9 siehe Ansprüche 1-5 ---	1-3
A	US,A,4 399 265 (GARWARE ET AL.) 16.August 1983 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 11 siehe Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 4 siehe Spalte 5, Zeile 63 - Spalte 6, Zeile 13; Ansprüche 1-7,14-17 ---	1,18-21, 23
A	WO,A,88 01285 (EASTMAN KODAK) 25.Februar 1988 siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 4 siehe Seite 7, Zeile 24 - Zeile 30 siehe Ansprüche 1,10; Beispiel 1 -----	1,10,17, 18

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-247480		JP-B- 8030142	27-03-96
		US-A- 5001177	19-03-91

US-A-4399265	16-08-83	AT-B- 389313	27-11-89
		AU-B- 556887	20-11-86
		AU-B- 2353984	26-07-84
		BE-A- 898711	16-05-84
		CA-A- 1212216	07-10-86
		CH-A- 659476	30-01-87
		DE-A- 3401765	13-09-84
		FR-A- 2539421	20-07-84
		GB-A,B 2138011	17-10-84
		NL-A- 8400182	16-08-84

WO-A-8801285	25-02-88	DE-D- 3788281	05-01-94
		DE-T- 3788281	16-06-94
		EP-A- 0328528	23-08-89
		JP-T- 2500033	11-01-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 96/02514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-678376	25-10-95	BE-A- 1008335	02-04-96
GB-A-2009768	20-06-79	CA-A- 1096534	24-02-81
		DE-A- 2853631	13-06-79
		JP-A- 54088954	14-07-79
US-A-4983653	08-01-91	JP-A- 63202429	22-08-88
		JP-A- 63222845	16-09-88
		JP-A- 1258935	16-10-89
		JP-B- 7029376	05-04-95
		JP-A- 63309424	16-12-88
		JP-A- 63122519	26-05-88
		JP-A- 1110931	27-04-89
		JP-B- 7077757	23-08-95
		JP-A- 63146940	18-06-88
		JP-A- 63150331	23-06-88
		DE-D- 3751722	04-04-96
		DE-T- 3751722	11-07-96
		DE-A- 3787075	23-09-93
		DE-T- 3787075	09-12-93
		EP-A- 0267799	18-05-88
		EP-A- 0409288	23-01-91
		KR-B- 9600590	09-01-96
		US-A- 4985538	15-01-91
EP-A-341588	15-11-89	JP-A- 1284543	15-11-89
		AU-B- 609287	26-04-91
		AU-B- 3339589	16-11-89
		DE-D- 68923482	24-08-95
		DE-T- 68923482	14-03-96
		KR-B- 9506138	09-06-95
		US-A- 4981892	01-01-91
EP-A-247480	02-12-87	DE-A- 3617978	03-12-87
		CA-A- 1312404	05-01-93
		DE-A- 3786302	29-07-93
		ES-T- 2055693	01-09-94
		JP-B- 6027251	13-04-94
		JP-A- 63010653	18-01-88
		JP-A- 6263976	20-09-94

BEST AVAILABLE COPY